

УДК 66.094.9

СРАВНЕНИЕ КАЧЕСТВА ОБРАЗЦОВ БУМАГИ, ПОЛУЧЕННЫХ КОМБИНИРОВАННЫМ СПОСОБОМ ИЗ ЛИСТА И СТЕБЛЯ МИСКАНТУСА

Гисматулина Ю.А.

ФГБУН «Институт проблем химико-энергетических технологий»

Сибирского отделения Российской академии наук, Бийск, e-mail: julja.gismatulina@rambler.ru

В данной работе приведены результаты сравнения показателей качества образцов бумаги, полученных комбинированным способом из листа и стебля мискантуса. Последовательная обработка измельченного сырья разбавленными растворами гидроксида натрия и азотной кислоты позволяет получить целлюлозу с массовой долей кислотонерастворимого лигнина 4,10% из листа и 0,70% из стебля, соответственно. Установлено, что основные структурно-размерные характеристики образцов целлюлозы из листа и стебля очень близки, исключение составляют длина волокон (0,331 мм у листа и 0,369 мм у стебля) и деформированность волокна (число больших изломов на волокно 0,321 у листа и 0,185 у стебля). Экспериментально показано, что лабораторный образец бумаги из стебля значительно превышает образец из листа по разрывной длине (3200 м против 1200 м) и сопротивлению раздиранию (110 мН против 67 мН). Обнаружено, что волокна целлюлозы мискантуса как из листа, так и из стебля, характеризуются низкой способностью к связеобразованию, что позволяет предположить возможность использования обоих образцов целлюлозы для отдельных видов бумаги в целлюлозно-бумажной промышленности, гарантирующей четкую высеку при повреждении.

Ключевые слова: мискантус сорта Сорановский, целлюлоза, комбинированный способ, кислотонерастворимый лигнин, размеры целлюлозных волокон, лабораторные образцы бумаги, разрывная длина, сопротивление продавливанию

COMPARISON OF QUALITY OF PAPER SPECIMENS DERIVED BY THE COMBINED METHOD FROM MISCANTHUS LEAF AND STEM

Gismatulina Yu.A.

Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Biysk, e-mail: julja.gismatulina@rambler.ru

This study aimed at comparing quality of paper specimens produced by the combined method from *Miscanthus* leaf and stem. Structural dimensional characteristics of the cellulose samples obtained from *Miscanthus* leaf and stem were determined. The cellulose fiber of the *Miscanthus* stem was found to be longer than that of the leaf: 0.369 mm versus 0.331 mm, while the leaf fiber had 1,7 times the deformity of the stem fiber. The remainder structural dimensional characteristics of the samples were very similar. The comparison of the quality attributes of the lab-scale paper sheets from the *Miscanthus* leaf and stem celluloses revealed that the *Miscanthus* stem paper specimen is considerably superior to the leaf paper specimen in breaking length, 3200 m versus 1200 m, and in bursting strength, 110 mN versus 67 mN. Low values of strengths were noted, which is due to peculiarities of the original feedstock. Short and deformed *Miscanthus* cellulose fibers were found to have a poor capability of forming bonds, which enables the assumption of a possibility to utilize the said cellulose for special paper grades ensuring accurate cutting when damaged.

Keywords: *Miscanthus* var. Soranovskiy, cellulose, combined process, acid-insoluble lignin, cellulose fiber dimensions, lab-scale paper specimens, breaking length, bursting strength

В последние годы наблюдается повышенный интерес к поиску возобновляемых устойчивых новых видов целлюлозного сырья (энергетических растений и отходов сельского хозяйства), которые могли бы стать источником топлива, химических веществ, материалов и энергии. Активно обсуждаются вопросы замены традиционной целлюлозы на недревесные источники в целлюлозно-бумажной промышленности [1, 5, 13, 14, 15]. Есть мнение, что разработка способов получения недревесной целлюлозы – основного компонента отдельных сортов бумаги – может способствовать рентабельности биорефайнинга, направленного, в основном, на получение ценных низкомолекулярных продуктов.

Особое место среди ежегодно возобновляемых энергетических растений занимает древовидная трава мискантус, которая может быть использована в качестве сырья для бумаги [2, 5]. Но поскольку известно, что химические составы листа и стебля мискантуса различаются [6], то необходимо было сравнить показатели качества целлюлозы, полученной одним и тем же способом из различных частей растения, с последующим сравнением и лабораторных образцов бумаги. Актуальность данных исследований обоснована высоким массовым содержанием листа в урожае мискантуса в первые пять лет плодоносящей плантации. Целью данной работы является сравнение качества образцов бумаги, полученных из листа и стебля мискантуса.

Материалы и методы исследования

Сырьем для выделения целлюлозы являлся мискантус сорта Сорановский – *Miscanthus sinensis* – Andersson, урожая 2013 года, возрастом плантации 3 года [4]. Растение разделили на лист и стебель, измельчили каждый морфологический вид отдельно, затем получили образцы целлюлозы комбинированным способом. Комбинированный способ заключается в последовательной обработке измельченного сырья разбавленными растворами гидроксида натрия и азотной кислоты при температуре 90–96°C при атмосферном давлении [3]. Образцы целлюлозы, выделенные комбинированным способом отдельно из листа и стебля мискантуса, анализировали по стандартным методикам [11]: зольность, массовая доля (м.д.) остаточного (кислотонерастворимого) лигнина, м.д. α-целлюлозы, м.д. пентозанов с использованием Fe-орсинового реактива и степень полимеризации (СП) вискозиметрическим методом в кадоксене.

Определение структурно-размерных характеристик волокон целлюлозы, получение лабораторных образцов бумаги и определение их основных показателей качества проводили в Инновационно-технологическом центре «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» САФУ (г. Архангельск). Фракционный состав волокна проводили на приборе Fiber Tester. Для микрофотографирования волокон использовали универсальный микроскоп проходящего и отраженного света для медико-биологических исследований серии «Axio Imager» (окрашивающий реактив Херцберга (раствор хлор-цинк-йода). Размол образца целлюлозы проводили в *центробежном размалывающем аппарате (ЦРА) Jokro Mill*. Изготовление лабораторных образцов бумаги массой 75 г/м² производили на листоотливном аппарате системы «Rapid-Köthen», процесс размола контролировали путем определения степени помола массы.

Показатели качества лабораторных образцов бумаги определяли по стандартным методам, соответствующим ГОСТ: толщину образца – на приборе ТМБ-5-А с цифровым блоком регистрации (ГОСТ 27015-86); прочность на разрыв и удлинение при растяжении – на приборе Тест-система 105 (ГОСТ 13525.1-79); сопротивление продавливанию – на приборе Lorentzen&Wettr Bursting Strength Tester-CODE180 (ГОСТ 13525.8-86).

Результаты исследования и их обсуждение

Характеристики образцов целлюлозы, полученных комбинированным способом из листа и стебля мискантуса, представлены в табл. 1.

Сравнение представленных результатов позволяет сделать вывод, что из стебля мискантуса была выделена целлюлоза более качественная, чем из листа, а именно: м.д. α-целлюлозы – 90,1% против 88,5%, суммарное содержание нежелательных нецеллюлозных компонентов – золы и лигнина – 0,85% против 4,68% соответственно. Очевидна более высокая СП целлюлозы из стебля: 1110 против 640. Такие различия в характеристиках целлюлозы согласуются с данными об особенностях химического состава разных морфологических частей мискантуса [6]. Высокое содержание пентозанов в обоих образцах целлюлозы в диапазоне 7,7–10,3% не оказывает негативного влияния при использовании целлюлозы в бумажной промышленности, поскольку пентозаны способствуют повышению механической прочности, улучшают проклейку и размалываемость целлюлозы. Таким образом, более полное сохранение пентозанов в целлюлозе для производства бумаги и картона благоприятно сказывается на качестве продукции [10]. Следует отметить более высокий выход целлюлозы из стебля, чем целлюлозы из листа: 46,3% против 35,2% в пересчете на сырье, соответственно.

Поскольку разбавленные растворы азотной кислоты при кипячении обладают отбеливающим эффектом [7], была определена белизна целлюлозы, которая составила 55% для целлюлозы из листа и 69% для целлюлозы из стебля.

Так как образцы целлюлозы для изготовления лабораторных образцов бумаги были предоставлены в сухом виде (коэффициент сухости – 0,96), то перед размолотом их замачивали в щелочной среде (рН 9,0) в течение 12 часов. После замачивания образцы размалывались в аппарате ЦРА до степени помола 45°ШР для целлюлозы из листа и 55°ШР для целлюлозы из стебля.

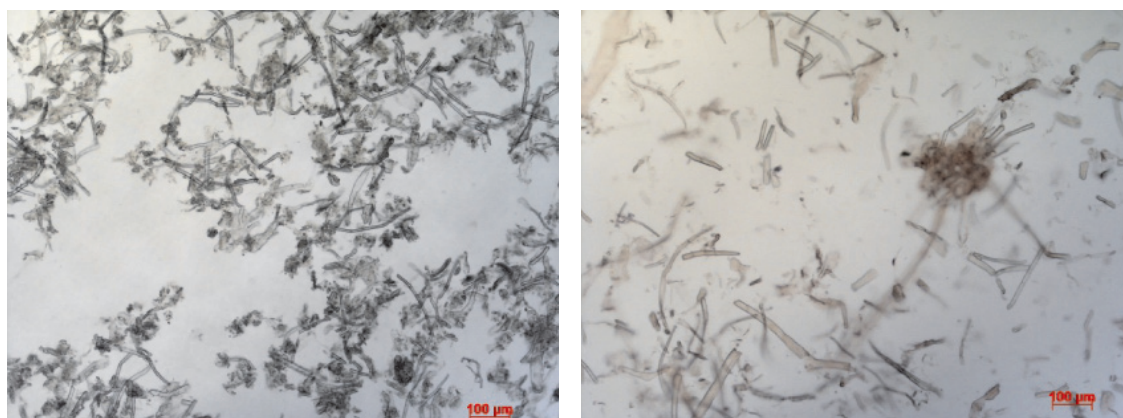
На рисунке представлены микрофотографии волокон, размолотых образцов целлюлозы из листа (а) и стебля (б) мискантуса.

Таблица 1

Характеристики образцов целлюлозы, полученных комбинированным способом из листа и стебля мискантуса

Образец целлюлозы из	Зольность*, %	Массовая доля*, %			СП
		лигнин	α-целлюлоза	пентозаны	
Листа мискантуса	0,58 ± 0,05	4,10 ± 0,05	88,5 ± 0,5	7,7 ± 0,5	640 ± 10
Стебля мискантуса	0,15 ± 0,05	0,70 ± 0,05	90,1 ± 0,5	10,3 ± 0,5	1110 ± 10

Примечание. * – в пересчете на а.с.с., СП – степень полимеризации.



а

б

Микрофотографии волокон, размолотых образцов целлюлозы из листа (а) и стебля (б) мискантуса.

Таблица 2

Структурно-размерные характеристики волокон целлюлозы из листа и стебля мискантуса

Волокно целлюлозы после помола из	Средняя длина, мм	Средняя ширина, мкм	Средний фактор формы, %	Грубость, Дг	Число больших изломов	
					на мм	на волокно
Листа мискантуса	0,331	20,2	86,0	63,9	0,321	0,169
Стебля мискантуса	0,369	22,4	87,8	64,1	0,185	0,100

Волокна целлюлозы из листа и стебля имеют принципиальные отличия. Волокна целлюлозы листа имеют разнородную структуру комочков, палочек и различных завитков между собой. В то время как волокна целлюлозы стебля представляют собой плоские, вытянутые, прямоугольные волокна различного размера.

В табл. 2 представлены структурно-размерные характеристики волокон целлюлозы из листа и стебля мискантуса.

Сравнение структурно-размерных характеристик целлюлозы из листа и стебля мискантуса показало их схожесть, с небольшим преимуществом показателей у целлюлозы из стебля. Волокна целлюлозы из мискантуса обладают небольшой длиной и шириной, однако длина волокна целлюлозы из стебля больше длины волокна из листа мискантуса – 0,369 мм против 0,331 мм, аналогичные показатели по ширине волокон – 22,4 мкм против 20,2 мкм соответственно. По своей длине и ширине волокна целлюлозы из мискантуса сопоставимы с волокнами промышленной целлюлозной фракции и либриформными волокнами листовых пород древесины [12]. Грубость данных волокон находится на уровне 63,9–64,1 Дг и попадает в требуемый диапазон для лиственной целлюлозы нормального выхода (55–70 Дг). Деформированность волокна листа выше в 1,7 раза деформирован-

ности волокна стебля (число изломов 0,321 и 0,185 на мм соответственно). Следует отметить, что исследования подобного рода необходимо проводить на влажных образцах целлюлозы для предотвращения усадки волокон во время сушки. Однако в нашем случае образцы были переданы для испытаний в сухом виде, что могло привести к заниженным результатам [8]. Тем не менее, из указанных образцов были изготовлены лабораторные образцы бумаги и определены их прочностные показатели. В табл. 3 приведены основные показатели качества лабораторных образцов бумаги, полученных из листа и стебля мискантуса.

Сравнивая полученные данные, можно сделать вывод о схожести большинства основных показателей качества лабораторных образцов бумаги из целлюлозы листа и стебля мискантуса. Однако, образец бумаги из стебля мискантуса значительно превышает образец из листа по разрывной длине (более чем в 2,6 раза) и сопротивлению продавливанию (в 1,6 раза).

В сравнении с бумагой из древесной целлюлозы лабораторные образцы бумаги из мискантуса характеризуются более низкими показателями прочности, что обусловлено свойствами исходного сырья, поскольку показатели сопротивления продавливанию и сопротивления раздиранию в существенной мере зависят от длины волокна [9, 12].

Таблица 3

Основные показатели качества лабораторных образцов бумаги, полученных из листа и стебля мискантуса

Показатели качества	Образец из листа мискантуса	Образец из стебля мискантуса
Средняя толщина образца, мкм	87,7	105,0
Плотность, г/см ³	0,850	0,727
Разрывная длина, м	1200	3200
Соппротивление продавливанию, кПа	73	76
Соппротивление раздиранию, мН	67	110
Жесткость при растяжении, кН/м	350	385
Работа разрушения, Дж/м ²	10,37	11,04
Разрушающая деформация, %	0,84	0,80

При достаточно низкой работе разрушения (10,37–11,04 Дж/м²) образцы обладают сравнительно высокими показателями деформации (0,80–0,84%). Известно, что бумага, обладающая повышенными показателями деформативности, может быть востребована для особых сортов бумаги, разрыв которой гарантирует четкий след повреждения [2]. С учетом факта, что результаты, представленные в данной работе, были получены из высушенных образцов целлюлозы, что могло привести к заниженным показателям качества лабораторных образцов бумаги, необходимо продолжить исследования в данной области, исключив стадию высушивания образца целлюлозы перед размолом.

Выводы

Проведены исследования качества образцов бумаги, полученных комбинированным способом из листа и стебля мискантуса. Определены структурно-размерные характеристики образцов целлюлозы из листа и стебля мискантуса. Установлено, что длина волокна целлюлозы из стебля выше длины волокна листа из мискантуса – 0,369 мм против 0,331 мм, а деформированность выше у волокна листа, чем у волокна стебля в 1,7 раза. Остальные структурно-размерные характеристики образцов очень схожи.

Сравнение показателей качества лабораторных листов бумаги из целлюлозы листа и стебля мискантуса позволило установить, что образец бумаги из стебля мискантуса значительно превышает образец из листа по разрывной длине 3200 м против 1200 м и сопротивлению продавливанию (110 мН против 67 мН). Отмечен невысокий уровень

показателей прочности, что обусловлено особенностями исходного сырья. Обнаружено, что короткие и деформированные волокна целлюлозы мискантуса характеризуются низкой способностью к связеобразованию, что позволяет предположить возможность использования данной целлюлозы для особых сортов бумаги, гарантирующей четкую высечку при повреждении.

На основании вышеизложенного, можно сделать вывод о перспективности российского мискантуса, независимо от соотношения листа и стебля в конкретном урожае, в качестве сырья для отдельных видов бумаги в целлюлозно-бумажной промышленности.

Выражаю огромную благодарность инновационно-технологическому центру «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» САФУ (г. Архангельск) за определение структурно-размерных характеристик волокон целлюлозы из листа и стебля мискантуса, получение лабораторных образцов бумаги и определение их основных показателей качества.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Главного управления экономики и инвестиций Алтайского края в рамках научного проекта РФФИ № 16-48-220983 «р_сибирь_а».

Список литературы

1. Вшивкова И.А., Пен Р.З., Каретникова Н.В. Свойства пероксидной целлюлозы из однолетних растений. 3. Размерные характеристики волокон из пшеничной соломы // Химия растительного сырья. – 2013. – № 2. – С. 37–41.
2. Будаева В.В., Севастьянова Ю.В., Гисматулина Ю.А., Золотухин В.Н., Денисова М.Н., Павлов И.Н., Сакович Г.В. Особенности бумагообразующих свойств целлюлозы мискантуса // Ползуновский вестник. – 2015. – Т.1, № 4. – С. 78–82.

3. Гисматулина Ю.А. Анализ качества целлюлозы, полученной комбинированным способом из мискантуса урожая 2013 года // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 6–6. – С. 1195–1198.

4. Гисматулина Ю.А. Исследование химического состава мискантуса сорта Сорановский урожая 2013 года // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 1–1. – С. 47–50.

5. Гисматулина Ю.А., Севастьянова Ю.В., Будаева В.В., Золотухин В.Н. Структурно-размерные характеристики целлюлозы из мискантуса // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2–16. – С. 3523–3526.

6. Гисматулина Ю.А. Сравнительный химический состав пяти урожаев мискантуса сорта Сорановский: растение в целом, лист, стебель // Успехи современного естествознания. – 2016. – № 4–0. – С. 23–26.

7. Демин В.А. Теоретические основы отбелки целлюлозы. – СПб.: СПбГЛТУ, 2013. – 100 с.

8. Дернов А.И., Дьякова Е.В., Гурьев А.В. Оценка прочности волокон в структуре целлюлозно-бумажных материалов. Косвенные методы испытаний // Вестник Северного (Арктического) федерального университета. Серия: Естественные науки. – 2012. – № 4. – С. 98–107.

9. Кларк Дж. Технология целлюлозы (наука о целлюлозной массе и бумаге, подготовка массы, переработка в бумагу, методы испытаний) / пер. с англ. А.В. Оболенской, Г.А. Пазухиной. – М.: Лесная промышленность, 1983. – 456 с.

10. Ковернинский И.Н. Комплексная химическая переработка древесины: учебник для вузов / И.Н. Ковернинский, В.И. Комаров, С.И. Третьяков, Н.И. Богданович, О.М. Соколов, Н.А. Кутакова, Л.И. Селянина; под ред. проф. И.Н. Ковернинского. – Архангельск: Изд-во Арханг. гос. техн. ун-та, 2002. – 347 с.

11. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

12. Синчук А.В., Севастьянова Ю.В., Манахова Т.Н., Молодцова М.А. Структурно-размерные характеристики волокон макулатуры марки МС-5Б // Целлюлоза, бумага, картон. – 2015. – № 1. – С. 64–66.

13. Balea A., Merayo N., Seara M., Fuente E., Blanco A., Negro C. Effect of NFC from organosolv corn stalk pulp on retention and drainage during papermaking // Cellulose Chem. Technol. – 2016. – Vol. 50 (3–4). – P. 377–383.

14. Hurter B. Nonwood fibers offer potential opportunity for papermakers // TAPPI Journal. – 2014. – Vol. 13, № 6. – P. 5–6.

15. Troy Runge, Chunhui Zhang. Co-cooking nonwoods with hardwoods // TAPPI Journal. – 2014. – Vol. 13, № 6. – P. 19–24.

References

1. Vshivkova I.A., Pen R.Z., Karetnikova N.V. *Chemistry of plant raw material*, 2013, no. 2, pp. 37–41.

2. Budaeva V.V., Sevastjanova Yu.V., Gismatulina Yu.A., Zolotuhin V.N., Denisova M.N., Pavlov I.N., Sakovich G.V. *Polzunovskiy Vestnik*, 2015, Vol. 1, no. 4, pp. 78–82.

3. Gismatulina Ju.A. *Fundamental Research*, 2014, no. 6–6, pp. 1195–1198.

4. Gismatulina Yu.A. *Fundamental Research*, 2014, no. 1–1, pp. 47–50.

5. Gismatulina Yu.A., Sevastjanova Ju.V., Budaeva V.V., Zolotuhin V.N. *Fundamental Research*, 2015, no. 2–16, pp. 3523–3526.

6. Gismatulina Yu.A. *Advances in current natural sciences*, 2016, no. 4–0, pp. 23–26.

7. Demin V.A. *Teoreticheskie osnovy otbelki celljulozy* (Theoretical fundamentals of cellulose bleaching). SPb.: SPbGLTU, 2013. 100 p.

8. Dernov A.I., Djakova E.V., Gurev A.V. *Bulletin of NARFU: Natural Sciences*, 2012, no. 4, pp. 98–107.

9. Klark Dzh. *Tehnologija celljulozy (nauka o celljuloznoj masse i bumage, podgotovka massy, pererabotka v bumagu, metody ispytanj)* (Cellulose Technology (Science of cellulosic pulp and paper, pulp preparation, pulp processing into paper, testing methods)). Moscow: Lesnaja prom-st, 1983. 456 p.

10. Koverninskij I.N., Komarov V.I., Tretjakov S.I., Bogdanovich N.I., Sokolov O.M., Kutakova N.A., Selyanina L.I. *Kompleksnaja himicheskaja pererabotka drevesiny: uchebnik dlja vuzov* (Integrated Chemical Processing of Wood: Textbook for Higher Education Institutions). Arhangelsk: Izd-vo Arhang. gos. tehn. un-ta, 2002. 347 p.

11. Obolenskaja A.V., Elnickaja Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornye raboty po himii drevesiny i celljulozy* [Laboratory work on chemistry of wood and cellulose]. Moscow, Jekologija, 1991. 320 p.

12. Sinchuk A.V., Sevastjanova Yu.V., Manahova T.N., Molodcova M.A. *Cellulose, paper, cardboard*, 2015, no. 1, pp. 64–66.

13. Balea A., Merayo N., Seara M., Fuente E., Blanco A., Negro C. Effect of NFC from organosolv corn stalk pulp on retention and drainage during papermaking // Cellulose Chem. Technol. – 2016. – Vol. 50 (3–4). – P. 377–383.

14. Hurter B. Nonwood fibers offer potential opportunity for papermakers // TAPPI Journal, 2014, Vol. 13, no. 6, pp. 5–6.

15. Troy Runge, Chunhui Zhang. Co-cooking nonwoods with hardwoods // TAPPI Journal, 2014, Vol. 13, no. 6, pp. 19–24.